

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-117895

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-311626

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD
UBE IND LTD

(22)Date of filing : 12.10.2000

(72)Inventor : WATANABE SHOICHIRO
GOTO SHUSAKU
ISHIDA SUMUTO
TAKAGI MASARU
HAMAMOTO SHUNICHI
UEKI AKIRA
ABE KOJI

(54) ELECTROLYSIS LIQUID FOR NON-AQUEOUS SYSTEM BATTERY AND NON-AQUEOUS SYSTEM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery excellent in safety and preservation characteristic.

SOLUTION: In the non-aqueous electrolysis liquid secondary battery, which uses a re-chargeable positive pole, negative pole, and the non-aqueous electrolysis liquid, an electrolysis liquid additive agent consists of two or more sorts combined complexly of o-terphenyl, triphenylene, cyclohexylbenzene, and biphenyl preferably.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-117895
(P2002-117895A)

(43)公開日 平成14年4月19日(2002.4.19)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

テ-マコ-ト⁸(参考)
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-311626(P2000-311626)

(22)出願日 平成12年10月12日(2000.10.12)

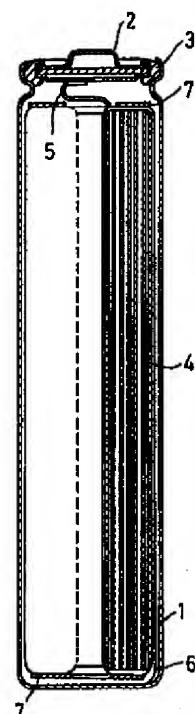
(71)出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(71)出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串1978番地の96
(72)発明者 渡邊 庄一郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74)代理人 100066692
弁理士 浅村 翔 (外3名)

(54)【発明の名称】 非水系電池用電解液および非水系二次電池

(57)【要約】

【課題】 安全性と保存特性に優れた電池を提供する。

【解決手段】 再充電可能な正極と負極と非水電解液とを用いる非水電解液二次電池において、電解液添加剤を複合的に好ましくは、オーテルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニルから2種以上を組み合わせて構成したものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水系溶媒に電解質が溶解されている非水系電解液であって、前記非水系電解液に酸化重合電位の異なる2種以上の有機化合物（ただし、酸化重合電位が相対的に低い有機化合物の重量は、酸化重合電位が相対的に高い有機化合物の重量より少ない。）が含有されていることを特徴とする非水系電池用電解液。

【請求項2】 前記酸化重合電位の異なる有機化合物として、o-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシリベンゼン、ビフェニルから選ばれる有機化合物の少なくとも2種類以上が含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水系電池用電解液。

【請求項3】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上3.0重量%以下のo-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のトリフェニレンが含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水系電池用電解液。

【請求項4】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルが含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水系電池用電解液。

【請求項5】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のo-テルフェニルが含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水系電池用電解液。

【請求項6】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のo-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルが含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水系電池用電解液。

【請求項7】 o-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシリベンゼン、ビフェニルが全て含有され、その添加量の合計が前記非水系電解液の総量に対して0.4～5%であることを特徴とする請求項1記載の非水系電池用電解液。

【請求項8】 リチウム含有金属酸化物を含む材料を正極活物質とする正極と、グラファイトを含む材料を負極活物質とする負極を備えた非水系電池用電解液において、前記非水系電解液は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とする非水系溶媒に溶質としてリチウム塩が溶解されている電解液であって、さらに、酸化重合電位の異なる2種以上の有機化合物（ただし、酸化重合電位が相対的に低い有機化合物の重量は、酸化重合電位が相対的に高い有機化合物の重量より少ない。）が含有されていることを特徴とする非水系電池用電解液。

【請求項9】 前記酸化重合電位の異なる有機化合物として、o-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキ

シリベンゼン、ビフェニルから選ばれる有機化合物の少なくとも2種類以上が含有されていることを特徴とする請求項8記載の非水系電池用電解液。

【請求項10】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上3.0重量%以下のo-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のトリフェニレンが含有されていることを特徴とする請求項8記載の非水系電池用電解液。

【請求項11】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルが含有されていることを特徴とする請求項8記載の非水系電池用電解液。

【請求項12】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のo-テルフェニルの両方が含有されていることを特徴とする請求項8記載の非水系電池用電解液。

【請求項13】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のo-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルの全てが含有されていることを特徴とする請求項8記載の非水系電池用電解液。

【請求項14】 o-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシリベンゼン、ビフェニルが全て含有され、その添加量の合計が前記非水系電解液の総量に対して0.4～5%であることを特徴とする請求項8記載の非水系電池用電解液。

【請求項15】 前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、およびブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項8記載の非水系電池用電解液。

【請求項16】 前記鎖状カーボネートは、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、およびエチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項8記載の非水系電池用電解液。

【請求項17】 非水系溶媒に電解質が溶解されている非水系電解液を含む非水系二次電池であって、前記非水系電解液に、さらに酸化重合電位の異なる2種以上の有機化合物（ただし、酸化重合電位が相対的に低い有機化合物の重量は、酸化重合電位が相対的に高い有機化合物の重量より少ない。）が含有されていることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項18】 前記酸化重合電位の異なる有機化合物

として、o-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシリベンゼン、ビフェニルから選ばれる有機化合物の少なくとも2種類以上が含有されていることを特徴とする請求項17記載の非水系二次電池。

【請求項19】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上3.0重量%以下のo-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のトリフェニレンが含有されていることを特徴とする請求項17記載の非水系二次電池。

【請求項20】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルが含有されていることを特徴とする請求項17記載の非水系二次電池。

【請求項21】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のo-テルフェニルが含有されていることを特徴とする請求項17記載の非水系二次電池。

【請求項22】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のo-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルの全てが含有されていることを特徴とする請求項17記載の非水系二次電池。

【請求項23】 o-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシリベンゼン、ビフェニルが全て含有され、その添加量の合計が前記非水系電解液の総量に対して0.4～5%であることを特徴とする請求項17記載の非水系二次電池。

【請求項24】 リチウム含有金属酸化物を含む材料を正極活物質とする正極と、グラファイトを含む材料を負極活物質とする負極と、非水系電解液を備えた非水系二次電池において、前記非水系電解液は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とする非水系溶媒に溶質としてリチウム塩が溶解されている電解液であって、さらに酸化重合電位の異なる2種以上の有機化合物（ただし、酸化重合電位が相対的に低い有機化合物の重量は、酸化重合電位が相対的に高い有機化合物の重量より少ない。）が含有されていることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項25】 前記酸化重合電位の異なる有機化合物として、o-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシリベンゼン、ビフェニルから選ばれる有機化合物の少なくとも2種類以上が含有されていることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。

【請求項26】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上3.0重量%以下のo-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のトリフェニレンが含有されていることを特徴とする請求項24記載の非

水系二次電池。

【請求項27】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルが含有されていることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。

【請求項28】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のo-テルフェニルが含有されていることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。

【請求項29】 前記非水系電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のo-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルの全てが含有されていることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。

【請求項30】 o-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシリベンゼン、ビフェニルが全て含有され、その添加量の合計が前記非水系電解液の総量に対して0.4～5%であることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。

【請求項31】 前記環状カーボネートは、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、およびブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。

【請求項32】 前記鎖状カーボネートは、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、およびエチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート(EPC)から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項24記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池の高温保存時の回復特性を改善しつつ過充電時の安全性を確保できる非水系電解液およびこの電解液を用いた非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、AV機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高い。この中でリチウムを活物質とする負極を用いた非水電解液二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。上述の電池では、正極活物質に4V級の電圧を示すリチウム含有金属酸化物が用いられ、負極に

は例えば炭素質材料などのリチウムをインターラート、デインターラートできる材料が用いられる。

【0003】このような、非水電解液電池において、安全性の確保は最も重要な課題の一つである。特に、リチウムイオン二次電池においては、例え、充電制御回路の故障等により所定の充電電圧を超えて充電された場合、過充電状態となり、正極のリチウムイオンが過剰に引き抜かれて負極に移動し、所定の設計容量以上のリチウムが負極に吸収もしくは負極表面に金属リチウムとして析出することになる。このような状態で更に強制的に充電を続けた場合、電池の内部抵抗が上昇し、ジュール熱による発熱が非常に大きくなり、異常発熱や最悪の場合熱暴走に至る場合がある。このような異常発熱時に電池外部に温度感知型の電流遮断スイッチ（例えば正特性サーミスタ（PTC）や温度ヒューズ）を設ける事によってより的確に電流を遮断し、安全性を確保することが出来る。また、過充電の課題を解決するために例え

（米国特許4 943 497号明細書）に記載されるように電池の内圧変化を感知して充電電流を遮断する手段等が一般的に用いられている。しかし、この様な機械的電流遮断機構では、コストダウンが難しい上、電池が小型、薄型化するに従い、構造的に電池内部に挿入することが困難になってきている。

【0004】この様な課題に対し、電解液に可逆的な酸化還元反応を起こす添加剤を電池内に添加し、レドックスシャトルとして電池内に投入された電気エネルギーを自己消費する方法が提案されている。（例え、特開平1-206571号公報、特開平6-338347号公報、特開平7-302614号公報など）。しかし、このようなレドックスシャトルを用いた方法では、過充電電流が大きくなった場合、電荷移動反応速度、リチウムイオンの移動速度に限界があるため充分に安全であるとは言えない。この様な課題に対し、例え特開平9-50822号公報、特開平10-50342号公報、特開平9-106835号公報、特開平10-321258号公報、特許番号2939469号、特開2000-58117号公報では電池内にメトキシ基とハロゲン基を有する芳香族化合物、ビフェニルやチオフェン、芳香族エーテル化合物を添加し、過充電時にこれらの添加剤が重合することにより温度上昇を引き起こし安全性を確保する手段が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】異常発熱時に電池外部に温度感知型の電流遮断スイッチ（例えば正特性サーミスタ（PTC）や温度ヒューズ）を設けた電池の場合、過充電時の電流が定格容量の5～6倍以上の過大な電流（5～6C）が流れた場合には電流により素子自体が発熱し、抵抗が増大することによって電流を遮断し、安全性を確保することが出来るが、通常電池が充電、放電時に使用する電流（最大でも1～2C以下）においては温

度上昇が不十分で抵抗の上昇が起こらない。このような電流値で過充電が行われた場合、これらの方では安全性を十分に確保できない。当然、通常使用する電流領域にて抵抗が大きくなるように設定してしまうと本来の電池の性能が損なわれてしまう事は言うまでもない。

【0006】また、上述したメトキシ基とハロゲン基を有する芳香族化合物、ビフェニルやチオフェン、芳香族エーテル化合物などの添加剤を電池内に添加した場合、通常使用する電流領域においては添加剤が過充電状態になった際に電極上で重合し、安全性が向上することが確認された。しかし、これらの添加剤は過充電時の安全性を確保するためには1重量%以上を添加しなければ十分でないが、添加量が多い場合、例え夏期の車中放置を想定した環境試験（80°C）保存試験では、これらの添加剤が部分的に反応し活物質を被覆するため電池特性の著しい低下を招くことがわかった。このような現象は電池が高温環境下にさらされることによってこれらの添加剤の酸化重合電位が低下するとともに、充電された電極の中の電位分布が均一ではなく部分的に高い箇所が存在し、通常の電池使用電位環境下にあっても添加剤が反応したものと考えられた。このような保存劣化の問題を解決するために例え酸化重合開始電位の高い添加剤（例えシクロヘキシリベンゼン）を用いれば保存劣化の問題については解消できるがこの場合、逆に肝心の過充電時に添加剤の反応が反応電位が高いために、過充電の安全性が十分確保できない。本発明はこのような課題を解決するものであり、過充電時の安全性を確保しながら高温保存特性に優れた電池を供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる問題を解決するために非水系溶媒に電解質が溶解されている非水系電解液において前記非水系溶媒中に酸化重合反応電位の異なる2種以上の有機化合物を添加するものである。好ましくは、それぞれの有機化合物の系において、相対的に酸化反応電位の低い有機化合物を極少量、好ましくは電解液の総量に対して0.01重量%以上1.0重量%未満添加することにより、保存時の回復特性と過充電時の安全性を制御する。具体的には、好ましくは。-テルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシリベンゼン、ビフェニルから選ばれる有機化合物の少なくとも2種類以上を含有させるものである。添加の形態として例え非水系溶媒中に1.0重量%以上3.0重量%以下の。-テルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のトリフェニレンが含有されている事が望ましい。また、非水系溶媒中に1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルが含有されている事が望ましい。また、非水系溶媒中に1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満の。-テルフェニルが含有されて

いる事が望ましい。また、前記非水系溶媒中に1.0重量%以上5.0重量%以下のシクロヘキシリベンゼンと0.01重量%以上1.0重量%未満のオーテルフェニルと0.01重量%以上1.0重量%未満のビフェニルが含有されている事が望ましい。また、前記非水系溶媒中にオーテルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシリベンゼン、ビフェニルが全て含有され、その添加量の合計が前記非水溶媒に対して0.4~5%であることが望ましい。

【0008】このような有機化合物は正極はリチウム含有金属酸化物を含む材料、負極はグラファイトを含む材料である場合に特に有効であり、前記非水系電解液は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とする非水系溶媒に溶質としてリチウム塩が溶解されている電解液である場合により効果を発揮する。環状カーボネートは、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、およびブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)から選ばれる少なくとも一種以上であることが望ましい。また、前記鎖状カーボネートは、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、およびエチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート(EPC)から選ばれる少なくとも一種以上であることが望ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、酸化重合反応電位の異なる2種類以上の有機化合物を電解液に添加することにより保存時の回復特性と過充電時の安全性を制御することが出来る。非水系溶媒に電解質が溶解されている非水系電池用電解液中に含有される酸化重合電位の異なる有機化合物の具体例として、オーテルフェニル、トリフェニレン、シクロヘキシリベンゼン、ビフェニルが挙げられる。その含有量は、相対的に酸化重合電位の高い有機化合物の重量は、非水電解液の総量に対して1.0重量%以上5.0重量%以下が好ましい。また、相対的に酸化重合電位の低い有機化合物の重量は非水電解液の総量に対して0.01重量%以上1.0重量%未満が好ましい。さらには、相対的に酸化重合反応電位の高い有機化合物と相対的に酸化重合反応電位の低い有機化合物の重量比として、好ましくは20対1以上、2対1以下である。さらに好ましくは、10対1以上、4対1以下である。保存時の回復特性向上のためには、相対的に酸化重合開始電位の低い有機化合物(例えばビフェニル)の添加量が少ない方が好ましいが、逆に過充電の安全性を確保するためには出来るだけ過充電時にこれらの有機化合物が反応しなければならず、すなわち添加量が多い方が好ましい。本発明では酸化重合反応電位の異なる2種以上の有機化合物(以下、添加剤という場合がある)を使用し、この系において相対的に酸化重合開始電位の低い化合物(例えばビフェニル)の添加量を極端に

低減することにより優れた保存特性を維持しつつ、一方、過充電時にはこれらの添加剤がわずかながらも反応することによって過充電時の分極が大きくなり、酸化重合開始電位の高い添加剤(例えばシクロヘキシリベンゼン)が早期に反応し、安全性が確保できる。これにより、それぞれの添加剤単独では得られなかった保存時の回復性と過充電時の安全性確保の両方を達成することが出来るものである。本発明における添加剤はレドックスシャトルを目的としていないので酸化反応は不可逆であることが望ましく、酸化還元反応の可逆性を目的とした特開平7-302614号公報、特開平9-50822号公報とは目的が異なるものである。

【0010】本発明で正極活物質に用いる好ましいリチウム含有複合酸化物としては、 $L_i_xCoO_z$ 、 $L_i_xNiO_z$ (米国特許第4302518号)、 $L_i_xMnO_z$ 、 $L_i_xCo_yNi_{1-y}O_z$ (特開昭63-299056号公報)、 $L_i_xCo_fV_{1-f}O_z$ 、 $L_i_xNi_{1-y}M_yO_z$ (M=Ti, V, Mn, Fe)、 $L_i_xCo_aNi_bM_cO_z$ (M=Ti, Mn, Al, Mg, Fe, Zr)、 $L_i_xMn_2O_4$ 、 $L_i_xMn_{2(1-y)}M_{2y}O_4$ (M=Na, Mg, Sc, Y, Fe, Co, Ni, Ti, Zr, Cu, Zn, Al, Pb, Sb)

(ここでx=0~1.2、y=0~1.0、f=0.9~0.98、z=1.9~2.3、a+b+c=1.0、0≤a≤1、0≤b≤1、0≤c<1)などがあげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。本発明で正極活物質に用いるリチウム含有複合酸化物はリチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物又は水酸化物とコバルト、マンガンあるいはニッケル等の遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物又は水酸化物等を所望の組成に応じて粉碎混合し、焼成する、もしくは溶液反応により合成することができる。特に焼成法が好ましく、焼成温度は、混合された化合物の一部が分解、溶融する温度の250~1500°Cである。焼成時間は1~80時間であることが好ましい。焼成ガス雰囲気としては、空気、酸化雰囲気、還元雰囲気いずれでもよく特に限定されない。本発明においては、複数の異なる正極活物質を併用してもよい。

【0011】正極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素であるが特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。また、形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、纖維群、不織布体の成形体などが用いられ、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。厚みは、特に限定されないが、1~500μmのものが用いられる。

【0012】本発明で用いられる負極材料としては、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素、有機化合物、

無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等のリチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。炭素質材料としては、コークス、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維（ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、気相成長炭素系）、不定形炭素、有機化合物の焼成された炭素などが挙げられ、これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。なかでもメソフェーズ小球体を黒鉛化したもの、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料が好ましい。これらの負極材料を複合して用いても良く、例えば、炭素と合金、炭素と無機化合物などの組み合わせが考えられる。本発明においては正極活物質にLiが含有されているため、Liを含有しない負極材料（炭素など）を用いることができる。また、そのようなLiを含有しない負極材に、少量（負極材100重量部に対し、0.01～10重量部程度）のLiを含有させておくと、一部のLiが電解質などと反応したりして不活性となってしまっても、上記負極材に含有させたLiで補充することができる得好ましい。上記のように負極材にLiを含有させるには、例えば、負極材を圧着した集電体上に加熱・溶融したりリチウム金属を塗布して負極材にLiを含浸せたり、あるいは予め電極群中に圧着などによりリチウム金属を貼付し、電解液中で電気化学的に負極材料中にLiをドープさせたりすればよい。

【0013】負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタンなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。また、形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられ、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。厚みは、特に限定されないが、1～500μmのものが用いられる。

【0014】本発明における非水電解液は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、メチルイソプロピルカーボネート（MIPC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの非環状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -アブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1,2-ジメ

トキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の非環状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン等や磷酸トリメチル・磷酸トリエチル・磷酸トリオクチルなどのアルキル磷酸エステルやその沸化物を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと非環状カーボネート及び脂肪族カルボン酸エステルとの混合系を主成分とすることが好ましい。

【0015】これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えばLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAlCl₄、LiSbF₆、LiSCN、LiCl、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、Li₂B₁₀C₁₁₀（特開昭57-74974号公報）、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(C₂F₅)₃等を挙げることができ、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせて使用することができるが、特にLiPF₆を含ませることがより好ましい。

【0016】本発明における特に好ましい非水電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、リチウム塩としてLiPF₆を含む電解液である。これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2～2mol/1が好ましい。特に、0.5～1.5mol/1とすることがより好ましい。この電解液は、通常、多孔性ポリマー、不織布などのセパレーターに含浸あるいは充填させて使用される。

【0017】また、有機固体電解質に上記非水電解液を含有させたゲル電解質を用いることもできる。上記有機固体電解質とは、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などの高分子マトリックス材料が有効である。特に、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体やポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキサイドの混合物が好ましい。

【0018】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、80°C以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、電極シートより脱離した活物質、接着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、0.01～1μmであるものが望ましい。

セパレーターの厚みは、一般的には、5～300μmが用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には30～80%であることが望ましい。

【0019】電池の形状はシート型、円筒型、偏平型、角型などいずれにも適用できる。また、電池の形状がシート型、円筒型、角型のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて主に用いられる。尚、本発明における電極の巻回体は、必ずしも真円筒形である必要はなく、その断面が梢円である長円筒形や長方形等の角柱状の形状であっても構わない。

【0020】本発明の好ましい組合せは、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせることが好ましいが、特に正極活物質として、 Li_xCO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ここで $0 \leq x \leq 1$ ）を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共に含む。正極集電体はステンレス鋼かアルミニウムから作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。負極材料としては合金、炭素質材料等少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。正極活物質あるいは負極材料とともに用いる合剤には、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、さらに、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいはそれらに酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどの脂肪族カルボン酸エステル化合物を加えた組合せ、リチウム塩として、 LiPF_6 を含むことが好ましい。さらに、セパレーターとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組合せが好ましい。電池の形態は、特に限定するものではなく、シリンダー、偏平、角型その他のいずれでもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段（例、内圧開放型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレーター）を備えることが好ましい。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

（実施例1）図1に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回渦巻状に巻

回されてケース1内に収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。以下正、負極板等について詳しく説明する。正極は Li_2CO_3 と CO_3O_4 とを混合し、900°Cで10時間焼成して合成した LiCO_2 の粉末の重量に対して、アセチレンブラック3%、フッ素樹脂系結着剤7%を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させて正極合剤ペーストとした。正極集電体である厚さ20μmのアルミ箔表面に正極合剤ペーストを塗工し、乾燥後圧延して厚さ0.18mm、幅37mm、長さ390mmの正極板とした。負極はメソフェーズ小球体を2800°Cの高温で黒鉛化したもの（以下メソフェーズ黒鉛と称す）を用いた。このメソフェーズ黒鉛の重量に対して、スチレン/ブタジエンゴム3%を混合した後、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこの負極合剤ペーストを厚さ0.02mmのCu箔の両面に塗工し、乾燥後圧延して、厚さ0.20mm、幅39mm、長さ420mmの負極板とした。そして、正極板にはアルミニウム製、負極板にはニッケル製のリードをそれぞれ取り付け、厚さ0.018mm、幅45mm、長さ840mmのポリエチレン製セパレータを介して渦巻状に巻き、直径17.0mm、高さ50.0mmの電池ケースに納入した。電解液にはECとEMCを30:70の体積比で混合した溶媒に1モル/リットルの LiPF_6 を溶解したものを用い、電解液の添加剤として、o-テルフェニルを電解液の総量に対して2重量%、トリフェニレンを電解液の総量に対して0.2重量%添加し、これを注液した後封口し、本発明の電池1（電池容量800mAh）とした。

【0022】（実施例2）電解液の添加剤として、シクロヘキシリルベンゼンを電解液の総量に対して2重量%、ビフェニルを電解液の総量に対して0.2重量%添加した以外は（実施例1）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池2とした。

（実施例3）電解液の添加剤として、シクロヘキシリルベンゼンを電解液の総量に対して2重量%、o-テルフェニルを電解液の総量に対して0.2重量%添加した以外は（実施例1）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池3とした。

（実施例4）電解液の添加剤として、シクロヘキシリルベンゼンを電解液の総量に対して2重量%、ビフェニルを電解液の総量に対して0.2重量%、o-テルフェニルを電解液の総量に対して0.2重量%添加した以外は（実施例1）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池4とした。

（実施例5）電解液の添加剤として、シクロヘキシリルベンゼンを電解液の総量に対して2重量%、ビフェニルを

電解液の総量に対して0.2重量%、o-テルフェニルを電解液の総量に対して0.2重量%、トリフェニレンを電解液の総量に対して0.1重量%添加した以外は(実施例1)と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池5とした。

【0023】(比較例1)比較例として電解液の添加剤を加えない以外はすべて実施例1と同様に構成した電池を比較の電池(電池6)とした。

(比較例2)比較例として、電解液の添加剤としてビフェニルを電解液の総量に対して2.0重量%用いた以外は(実施例1)と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池(電池7)とした。

(比較例3)比較例として、電解液の添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを電解液の総量に対して2.0重量%用いた以外は(実施例1)と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池(電池8)とした。

(比較例4)比較例として、電解液の添加剤としてo-テルフェニルを電解液の総量に対して2.0重量%用い

表1 (実施例)

No.	添加剤	異常発熱発生率	保存回復率(%)
1	o-テルフェニル(2%)+トリフェニレン(0.2%)	0/20	75
2	シクロヘキシルベンゼン(2%)+ビフェニル(0.2%)	0/20	85
3	シクロヘキシルベンゼン(2%)+o-テルフェニル(0.2%)	2/20	82
4	シクロヘキシルベンゼン(2%)+ビフェニル(0.2%) +o-テルフェニル(0.2%)	0/20	84
5	シクロヘキシルベンゼン(2%)+ビフェニル(0.2%) +o-テルフェニル(0.2%)+トリフェニレン(0.1%)	0/20	83

【0025】

表2 (比較例)

No.	添加剤	異常発熱発生率	保存回復率(%)
6	なし	20/20	87
7	ビフェニル(2%)	0/20	17
8	シクロヘキシルベンゼン(2%)	13/20	85
9	o-テルフェニル(2%)	7/20	69
10	ビフェニル(0.2%)	14/20	82

【0026】表2に示したように、添加剤がない電池6については、過充電を行った場合、20セル中全てのセルにおいて異常発熱の現象が認められた。従来では、充電電圧の保護回路と、電流遮断機構による複数の安全性機構を設けることによって電池の安全性を確保してきたが、例えば本比較例1の様に安全性保護を行わない場合はこのような異常発熱が起こりうる。過充電の添加剤としてビフェニルを添加した比較例2の電池7では、過充電を行っても異常発熱は起こらず安全性は確保出来るが、高温保存での回復率は17%と非常に低いことがわかる。この電池を保存後分解し、分析をすると正極の表面に重合生成物と思われる被膜が生成しており、リチウムイオンの充放電反応を阻害することによって回復率が

た以外は(実施例1)と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池(電池9)とした。

(比較例5)比較例として、電解液の添加剤としてビフェニルを電解液の総量に対して0.2重量%用いた以外は(実施例1)と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池(電池10)とした。

【0024】次に、過充電試験として本発明の電池1~5と比較の電池6~9を環境温度20°Cで、充電状態からさらに0.8A(1C)で各20セルずつ過充電を行い、電池が異常発熱するかどうかを確認した。表1、2に20セル中異常発熱が発生したセル数を示した。また、高温保存試験として充電状態の電池を80°Cに4日間放置し、その後の1Cでの放電容量を保存前の1C放電容量と比較し、保存回復率を計算した。(保存回復率=(保存後の1C放電容量)/(保存前の1C放電容量) × 100(%))

【表1】

【表2】

低下したものと推測された。また、反応開始電位の高いシクロヘキシルベンゼンのみを添加した比較例3の電池8では、高温保存時の回復率は85%と高く、添加剤なしの電池6と遜色ない特性を示すが、過充電での安全性は十分でなく、半分以上の電池が異常発熱に至った。また、反応開始電位の比較的高いo-テルフェニルでは過充電の発火率はやや低下するものの完全ではなく、また、保存時の回復率も十分でない。反応開始電位の低いビフェニルの添加量を低減すると比較例5の電池10のように保存時の回復率は向上するが、過充電時の安全性がやはり確保できない。このように、過充電安全性と高温保存特性を単独の添加剤で確保するのは容易でない。

【0027】このような比較例の電池に対し、本発明の

電池1～5のような2種類以上の添加剤を添加した電池においては、それぞれの系において相対的に反応開始電位の低い添加剤(ビフェニル、o-テルフェニル、トリフェニレン)を少量添加することによって、保存時の回復率は向上し70%以上を保持するとともに、過充電時にはわずかに反応した反応開始電位の低い添加剤が過充電時の分極を大きくするため、反応開始電位の高い添加剤が早い段階で反応を開始し過充電の安全性が向上し、保存時の回復特性が良好で且つ、過充電安全性の良好な電池が実現できた。過充電の安全性を維持する意味からシクロヘキシリベンゼンの添加量は1.0重量%以上5.0重量%以下であることが望ましい。また、保存時の回復特性維持の意味からビフェニル、トリフェニレンの添加量は0.01重量%以上1.0重量%未満であることが望ましい。

【0028】

【発明の効果】以上のように本発明では、電解液の添加剤を複合的に組み合わせることにより過充電に対して高

い安全性を示し且つ、高温保存時の回復特性の良好な電池を提供することが出来る。このような非水電解液二次電池を用いることによって安全性が高い携帯電話、携帯情報端末機器、カムコーダ、パーソナルコンピュータ、PDA、携帯音響機器、電気自動車、ロードレベリング用電源などの機器を提供することができる。

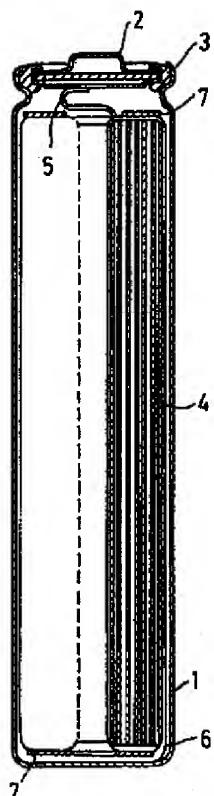
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較例における円筒形電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 後藤 周作
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 石田 澄人
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 高木 優
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 浜本 俊一
山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
興産株式会社内
(72) 発明者 植木 明
山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
興産株式会社内
(72) 発明者 安部 浩司
山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
興産株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ12 AK03 AL01 AL06
AL07 AL08 AL12 AL16 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02
BJ14 CJ14 DJ09 EJ11 HJ01